

44/530025
PCT/JP03/16195
17.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

01 APR 2005

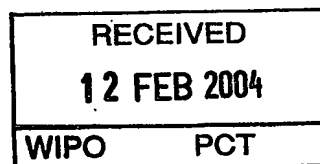
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月17日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-365280
[ST. 10/C]: [JP2002-365280]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

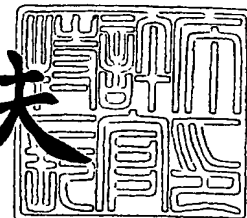


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3003832

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2877

【提出日】 平成14年12月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 伊勢 俊大

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 五十嵐 達也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 岡田 久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

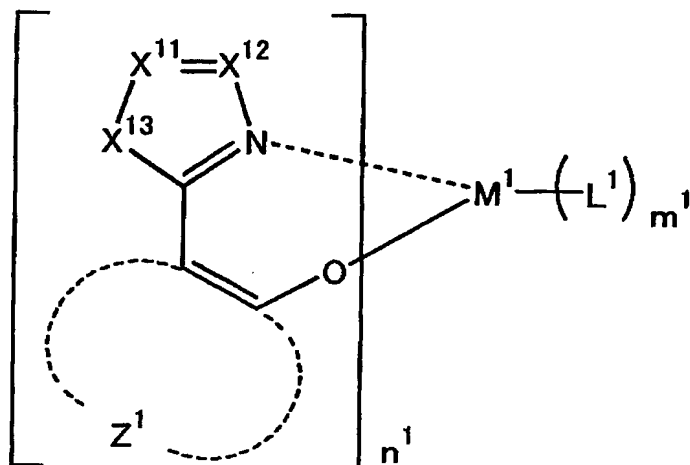
【発明の名称】 有機電界発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層は、りん光発光材料と、下記一般式(I)で表される化合物とを各々少なくとも一種含有する有機電界発光素子。

【化1】

一般式(I)



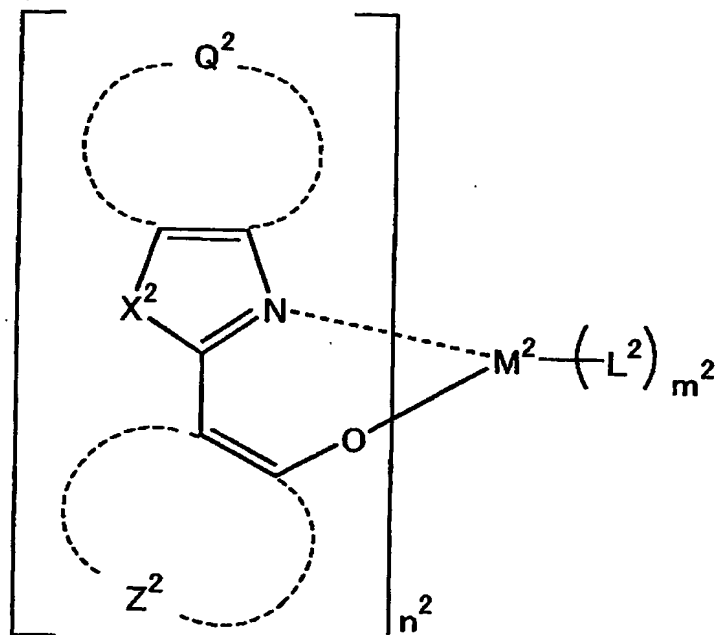
一般式(I)中、X¹¹は窒素原子、又はC-R¹¹を表す。X¹²は窒素原子、又はC-R¹²を表す。R¹¹、R¹²はアリール基、又はR¹¹とR¹²とが連結してヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。X¹³は酸素原子、硫黄原子、-C(R¹³)R¹⁴-、又は-NR¹⁵-を表す。R¹³、R¹⁴、R¹⁵は水素原子又は置換基を表す。Z¹は5員環又は6員環の形成に必要な原子群を表す。M¹は金属イオンを表す。n¹は1以上の整数を表す。L¹は配位子を表し、m¹は0以上の整数を表す。

【請求項2】 一般式(I)で表される化合物は、発光層中において主成分である請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 一般式(I)で表される化合物が下記一般式(II)で表される化合物である請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【化 2】

一般式 (II)

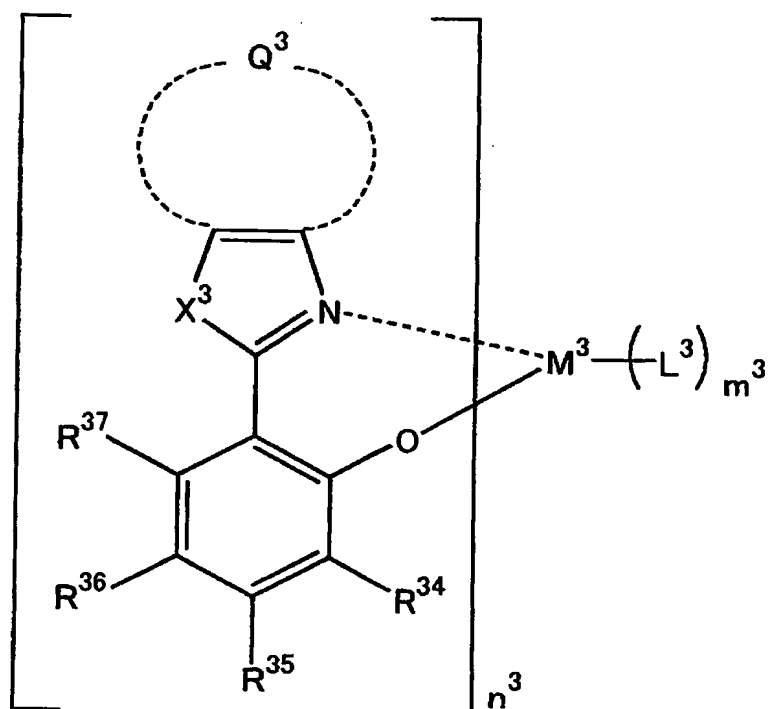


一般式 (II) 中、 Q^2 はヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。 X^2 は酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^{21})R^{22}-$ 、又は $-NR^{23}-$ を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は水素原子又は置換基を表す。 Z^2 は 5 員環又は 6 員環の形成に必要な原子群を表す。 M^2 は金属イオンを表す。 n^2 は 1 以上の整数を表す。 L^2 は配位子を表し、 m^2 は 0 以上の整数を表す。

【請求項 4】一般式 (I) で表される化合物が下記一般式 (III) で表される化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化 3】

一般式 (III)

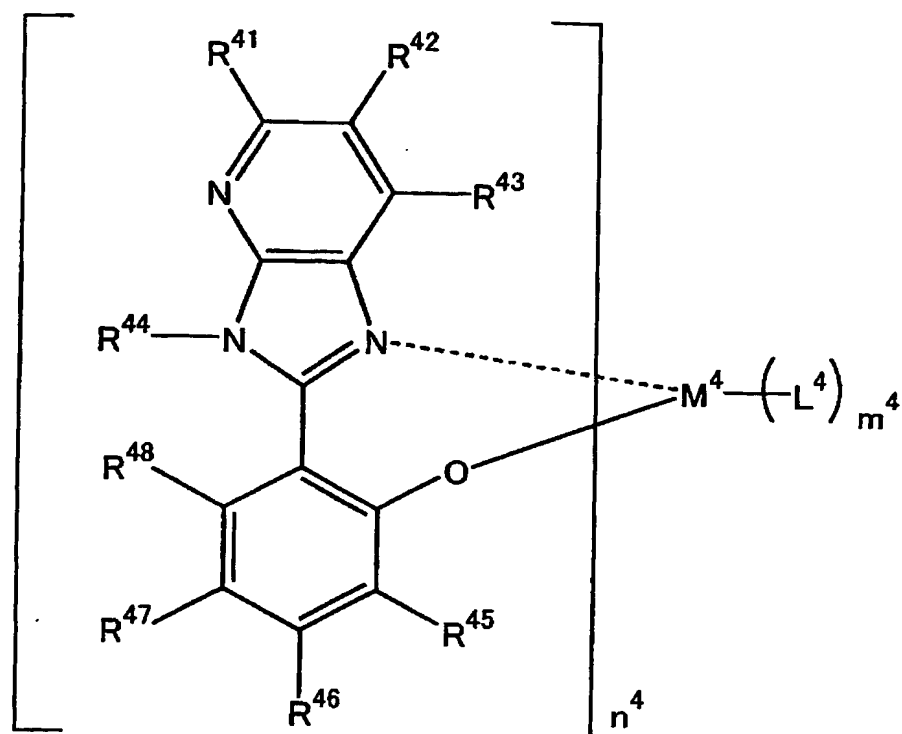


一般式 (III) 中、 Q^3 は6員の含窒素ヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。 X^3 は酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^{31})R^{32}-$ 、又は $-NR^{33}-$ を表す。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は水素原子又は置換基を表す。 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} は水素原子又は置換基を表す。 M^3 は金属イオンを表す。 n^3 は1以上の整数を表す。 L^3 は配位子を表し、 m^3 は0以上の整数を表す。

【請求項 5】一般式 (I) で表される化合物が下記一般式 (IV) で表される化合物である請求項 1～4 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化 4】

一般式 (IV)

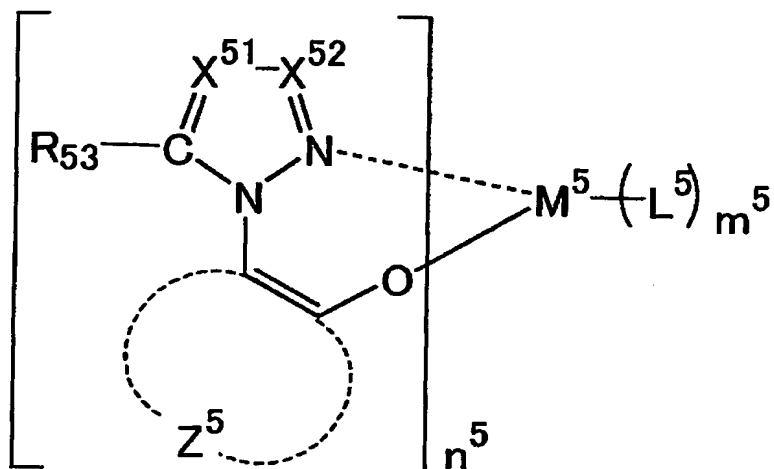


一般式 (IV) 中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、及び R^{48} は水素原子又は置換基を表す。 M^4 は二価又は三価の金属イオンを表す。 n^4 は 1 ~ 3 の整数を表す。 L^4 は配位子を表し、 m^4 は 0 ~ 2 の整数を表す。

【請求項 6】 一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層は、りん光発光材料と、下記一般式 (V) で表される化合物とを各々少なくとも一種含有する有機電界発光素子。

【化 5】

一般式 (V)



一般式 (V) 中、 X^{51} は窒素原子、又は $C-R^{51}$ を表す。 X^{52} は窒素原子、又は $C-R^{52}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} は水素原子又は置換基を表す。 R^{53} は水素原子又は置換基を表す。 Z^5 は5員環又は6員環の形成に必要な原子群を表す。 M^5 は金属イオンを表す。 n^5 は1以上の整数を表す。 L^5 は配位子を表し、 m^5 は0以上の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高輝度で発光効率が高く、耐久性に優れる有機電界発光素子（有機EL素子）に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、発光層もしくは発光層を含む複数の有機層を挟んだ対向電極から構成されている。有機EL素子は、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが発光層において再結合し生成した励起子からの発光、又は前記励起子からエネルギー移動して生成した他の分子の励起子からの発光のいずれかを利用して、発光を得るための素子である。

【0003】

金属錯体をホスト材料として用いたりん光発光性有機EL素子に関する発明が開示されたが（特許文献1参照）、その発光効率、耐久性はいまだ充分ではなく、さらなる高い発光輝度、発光効率を示し、かつ耐久性に優れた素子の開発が切望されているのが現状である。

【0004】

【特許文献1】

特開 2002-305083号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、高い発光輝度、発光効率を示し、かつ耐久性にも優れた発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

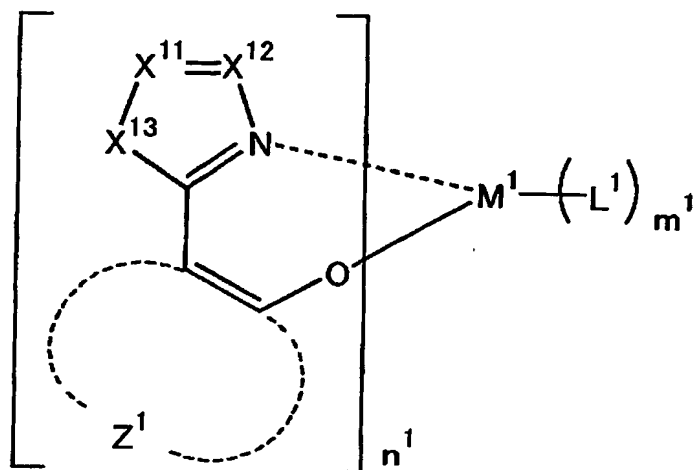
前記課題は下記により達成された。

(1) 一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層は、りん光発光材料と、下記一般式(I)で表される化合物とを各々少なくとも一種含有する有機電界発光素子。

【0006】

【化 6】

一般式(I)



【0007】

一般式 (I) 中、X¹¹は窒素原子、又はC-R¹¹を表す。X¹²は窒素原子、又はC-R¹²を表す。R¹¹、R¹²はアリール基、又はR¹¹とR¹²とが連結してヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。X¹³は酸素原子、硫黄原子、-C(R¹³)R¹⁴-, 又は-NR¹⁵-を表す。R¹³、R¹⁴、R¹⁵は水素原子又は置換基を表す。Z¹は5員環又は6員環の形成に必要な原子群を表す。M¹は金属イオンを表す。n¹は1以上の整数を表す。L¹は配位子を表し、m¹は0以上の整数を表す。

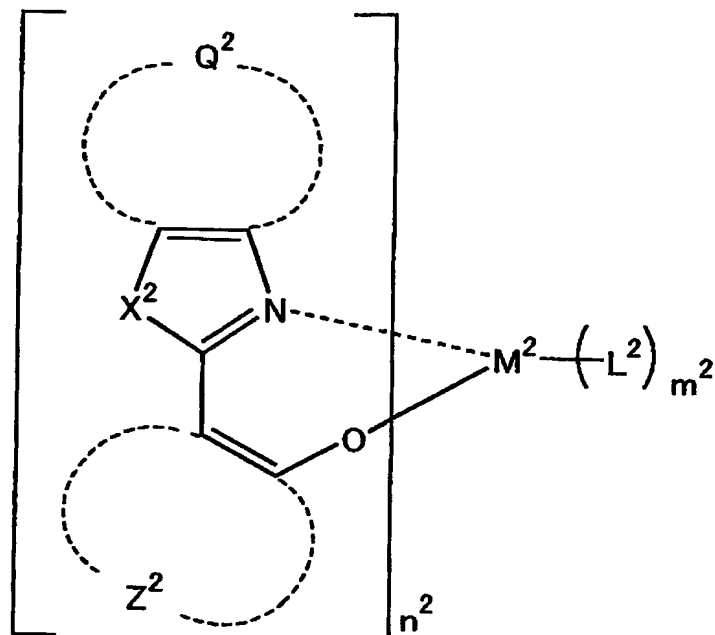
(2) 一般式 (I) で表される化合物は、発光層中において主成分である前記1に記載の有機電界発光素子。

(3) 一般式 (I) で表される化合物が下記一般式 (II) で表される化合物である前記1又は2に記載の有機電界発光素子。

【0008】

【化 7】

一般式 (II)



【0009】

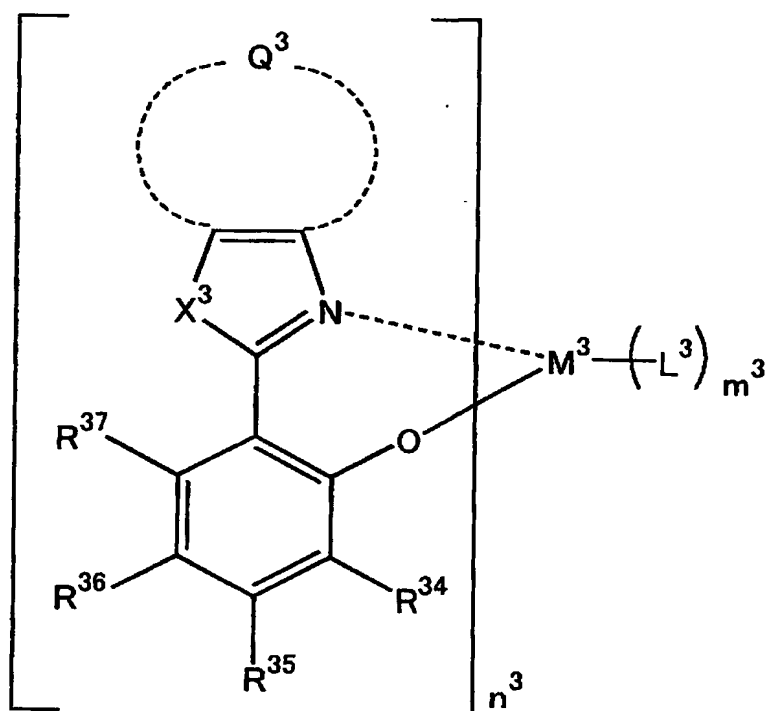
一般式 (II) 中、 Q^2 はヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。 X^2 は酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^{21})R^{22}-$ 、又は $-NR^{23}-$ を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は水素原子又は置換基を表す。 Z^2 は 5 員環又は 6 員環の形成に必要な原子群を表す。 M^2 は金属イオンを表す。 n^2 は 1 以上の整数を表す。 L^2 は配位子を表し、 m^2 は 0 以上の整数を表す。

(4) 一般式 (I) で表される化合物が下記一般式 (III) で表される化合物である前記 1～3 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【0010】

【化 8】

一般式 (III)



【0011】

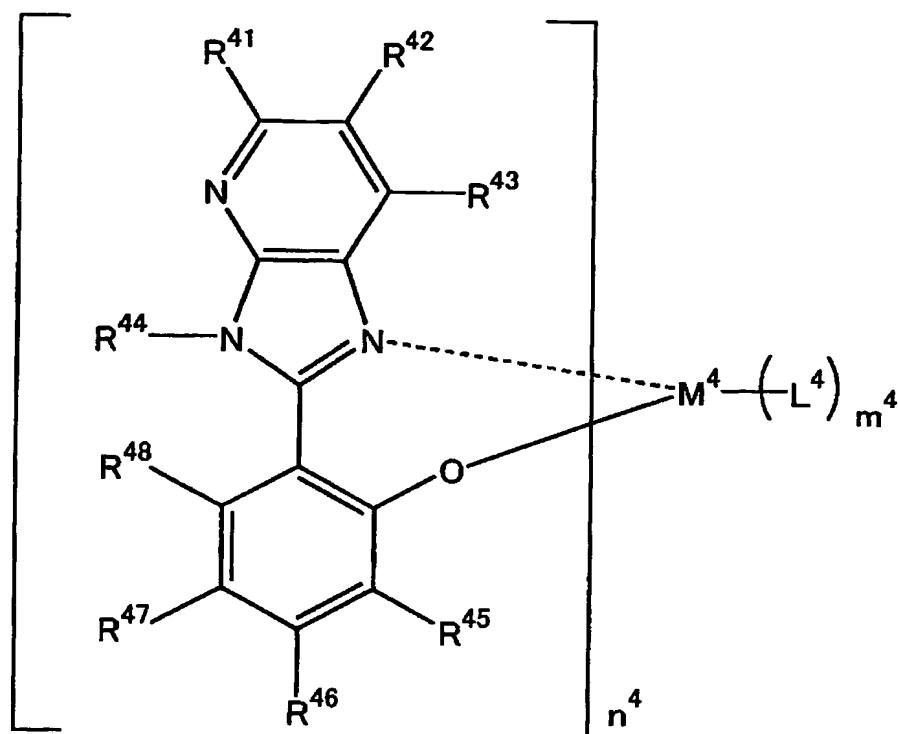
一般式 (III) 中、 Q^3 は6員の含窒素ヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。
 X^3 は酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^{31})R^{32}-$ 、又は $-NR^{33}-$ を表す。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} は水素原子又は置換基を表す。 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} は水素原子又は置換基を表す。 M^3 は金属イオンを表す。 n^3 は1以上の整数を表す。 L^3 は配位子を表し、 m^3 は0以上の整数を表す。

(5) 一般式 (I) で表される化合物が下記一般式 (IV) で表される化合物である前記1～4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【0012】

【化 9】

一般式 (IV)



【0013】

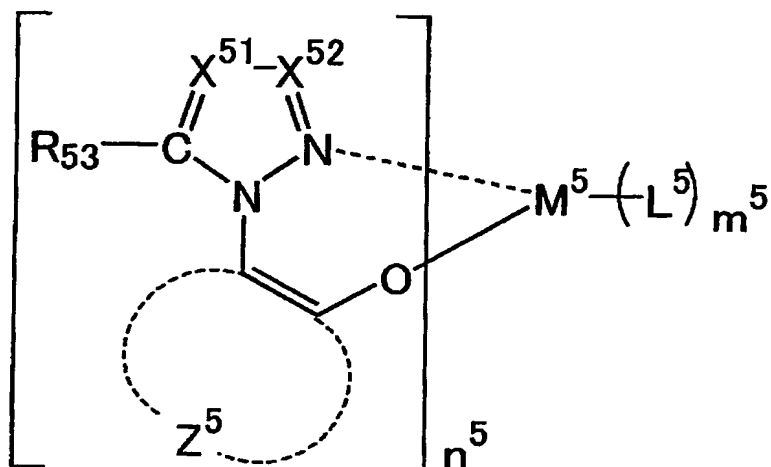
一般式 (IV) 中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、及び R^{48} は水素原子又は置換基を表す。 M^4 は二価又は三価の金属イオンを表す。 n^4 は 1 ~ 3 の整数を表す。 L^4 は配位子を表し、 m^4 は 0 ~ 2 の整数を表す。

(6) 一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層は、りん光発光材料と、下記一般式 (V) で表される化合物とを各々少なくとも一種含有する有機電界発光素子。

【0014】

【化10】

一般式(V)



【0015】

一般式(V)中、 X^{51} は窒素原子、又は $C-R^{51}$ を表す。 X^{52} は窒素原子、又は $C-R^{52}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} は水素原子又は置換基を表す。 R^{53} は水素原子又は置換基を表す。 Z^5 は5員環又は6員環の形成に必要な原子群を表す。 M^5 は金属イオンを表す。 n^5 は1以上の整数を表す。 L^5 は配位子を表し、 m^5 は0以上の整数を表す。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子について詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層は、りん光発光材料(りん光材料)と、一般式(I)又は一般式(V)で表される化合物とを各々少なくとも一種含有する有機EL素子である。また、上記一对の電極間には発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、保護層等が配置されていてもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を兼備したものであっても良い。

【0017】

本発明の有機EL素子では、一般式(I)又は一般式(V)で表される化合物はホスト材料として機能することが好ましい。前記ホスト材料は、発光層を形成する材料のうち、発光材料(本発明ではりん光材料)以外の材料であり、以下の各種の機能(上記各種機能)：

発光材料(本発明ではりん光材料)を分散して層中に保持する機能、
陽極や正孔輸送層等から正孔を受け取る機能、
陰極や電子輸送層等から電子を受け取る機能、
正孔又は電子を輸送する機能、
正孔と電子の再結合の場を提供する機能、
再結合により生成した励起子のエネルギーを発光材料に移動させる機能、及び
正孔又は電子を発光材料に輸送する機能のうち少なくとも一種の機能、
を有する材料を意味する。

【0018】

上記各種機能のうち、正孔又は電子を輸送する機能、及び再結合により生成した励起子のエネルギーを発光材料に移動させる機能の少なくとも一つの機能を有する材料であることが好ましく、少なくとも二つの機能を有する材料であることがより好ましい。さらに一般式(I)乃至(V)で表される化合物は、正孔又は電子を輸送する機能、及び再結合により生成した励起子のエネルギーを発光材料に移動させる機能以外の上記各種機能を兼ね備えてもよい。

【0019】

一般式(I)乃至(V)で表される化合物は、発光層中において、主成分であることが好ましく、ホスト材料として機能するために主成分であることがより好ましい。より具体的には発光層中における一般式(I)乃至(V)で表される化合物の含有率は、50%～99.9質量%であることが好ましく、60%～99質量%であることがより好ましい。

【0020】

前記ホスト材料は、上記の機能を果たす際に電気化学的に酸化もしくは還元されうるため、電気化学的酸化及び還元に対して非常に安定であるものが好ましい。言い換えれば、酸化種(例えばラジカルカチオン種)及び還元種(例えばラジ

カルアニオン種) が非常に安定であるものが好ましい。また、ホスト材料で再結合が行われる場合には、まずホスト材料の励起子が生成することから、ホスト材料の励起状態は分解や熱失活を引き起こさなず安定であることが好ましい。このことはすなわち、光に対しても安定なホスト材料が好ましいことをも意味するものである。さらに、有機EL素子では駆動時の発熱による膜の破壊や材料の分解が劣化の大きな要因であることから、ホスト材料もまた熱による分解がなく、高温まで安定なアモルファス膜を保持できる材料であることが好ましい。

【0021】

以上のように前記ホスト材料は、光、熱、電気化学的酸化還元に対して極めて安定であるものが好ましく、これらを満足するホスト材料を用いた場合、発光素子の耐久性は極めて向上することが期待できる。

【0022】

発光素子の耐久性を考慮した場合、本発明における一般式 (I) 乃至 (V) の化合物のガラス転移温度 (T_g) は、 130°C 以上 400°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 135°C 以上 400°C 以下であり、さらに好ましくは 140°C 以上 400°C 以下であり、特に好ましくは 150°C 以上 400°C 以下であり、最も好ましくは 160°C 以上 400°C 以下である。ここで、 T_g は、示差走査熱量測定 (DSC)、示差熱分析 (DTA) 等の熱測定や、X線回折 (XRD)、偏光顕微鏡観察等により確認することができる。

【0023】

本発明における一般式 (I) 乃至 (V) の化合物は、金属錯体 (本発明の金属錯体と同義である) であり、ホスト材料であることが好ましい。前記金属錯体の金属種は特に限定されないが、第2～第4周期の金属が好ましく、より好ましくは Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge であり、より好ましくは、Li、Be、Na、Mg、Al、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga であり、さらに好ましくは Be、Mg、Al、Fe、Ni、Cu、Zn であり、さらに好ましくは Be、Mg、Al、Cu、Zn であり、特に好ましくは Al、Zn である。

【0024】

本発明の金属錯体は、同一分子中に複数の金属イオンを有するいわゆる複核錯体であっても良い。また、複数種の金属からなる複核錯体であっても良い。また、複数種の配位子を有していても良い。本発明の金属錯体は、中性の金属錯体であることが好ましい。

【0025】

本発明の有機EL素子の好ましい第一の形態は、発光層に一般式(I)で表される化合物を含有する形態であり、好ましくはホスト材料として機能することが好ましい。一般式(I)中、 X^{11} は窒素原子又はC-R¹¹を表す。 X^{12} は窒素原子又はC-R¹²を表す。R¹¹、R¹²はアリール基もしくは連結してヘテロ環を形成する基を表す。 X^{13} は酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^{13})R^{14}-$ 又は $-NR^{15}-$ を表す。R¹³、R¹⁴、R¹⁵は水素原子又は置換基を表す。Z¹は5員環又は6員環の形成に必要な原子群を表す。M¹は金属イオンを表す。n¹は1以上の整数を表す。L¹は配位子を表し、m¹は0以上の整数を表す。

【0026】

一般式(I)で表される化合物について詳細に説明する。 X^{11} は窒素原子又はC-R¹¹を表し、 X^{12} は窒素原子又はC-R¹²を表す。R¹¹、R¹²はアリール基、又はR¹¹とR¹²とが連結してヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。

【0027】

R¹¹、R¹²がアリール基を表す場合、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基、ピリジル基であり、より好ましくはフェニル基である。

【0028】

R¹¹とR¹²が連結してヘテロ環を形成する場合、形成されるヘテロ環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環等が挙げられ、好ましくはピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環であり、より好ましくはピリジン環、ピラジン環であり、さらに好ましくはピリジン環である。R¹¹とR¹²が連結してヘテロ環を形成する場合、該ヘテ

口環は他の環と縮合環を形成していても良い。

【0029】

R¹¹、R¹²で表されるアリール基、R¹¹とR¹²が連結して形成されるヘテロ環の各々はさらに置換基を有してもよく、置換基群Aが挙げられる。

【0030】

(置換基群A)

アルキル基 (好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基 (好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニル等が挙げられる。)、アルキニル基 (好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基 (好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p -メチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。)、置換カルボニル基 (好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、メトキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル、ジメチルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、等が挙げられる。)、アミノ基 (好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジメチルアミノ、メチルカルボニルアミノ、エチルスルフォニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ基、フタルイミド基等が挙げられる。)、スルホニル基 (好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。)、スルホ基、カルボキシ基、ヘテロ環基 (脂肪族ヘテロ環基、芳香族ヘテロ環基がある。好ましくは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかを含み、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数1～30、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばイミ

ダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、トリアゾリル基等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメトキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。)、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、チオール基、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ基等が挙げられる)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる)、シアノ基、シリル基(好ましくは炭素数0~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~18であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基等が挙げられる)等が挙げられる。

【0031】

X^{13} は酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^{13})R^{14}$ 、-又は $-NR^{15}-$ を表す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は水素原子又は置換基を表す。 R^{13} 、 R^{14} で表される置換基としては、 R^{11} 、 R^{12} で表されるアリール基、 R^{11} 、 R^{12} が連結して形成されるヘテロ環基に置換する置換基として挙げたものが適用できる。 R^{13} 、 R^{14} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基であり、さらに好ましくはアルキル基である。

【0032】

R^{15} で表される置換基としては、置換基群Bが挙げられる。

【0033】

(置換基群B)

アルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロ

ピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。)、置換カルボニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、メトキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル、ジメチルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、等が挙げられる。)、置換スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。)、ヘテロ環基(脂肪族ヘテロ環基、芳香族ヘテロ環基がある。好ましくは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかを含み、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数1~30、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、トリアゾリル基等が挙げられる。)等が挙げられる。R¹⁵は好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基であり、さらに好ましくはアリール基である。

【0034】

Z¹は式中に示された点線が結合する原子を含んで、5員環又は6員環の形成に必要な原子群を表す。Z¹を含む環は置換基を有していても良く(置換基としてはR¹¹、R¹²で表されるアリール基やR¹¹、R¹²が連結して形成されるヘテロ環基に置換する置換基として挙げたものが適用できる。)、また他の環と縮合しても良い。

【0035】

上記Z¹を含む環としては、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン、ピリジ

ン、キノリン、フラン、チオフェン、ピラジン、ピリミジン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、イソオキサゾール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、イソキノリン、ピラゾール、トリアゾール等が挙げられる。 Z^1 を含む環は、芳香環であることが好ましい。例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、チオフェン、ピラジン、ピリミジンであり、より好ましくはベンゼン、ナフタレンであり、さらに好ましくはベンゼンである。

【0036】

M^1 は金属イオンを表す。金属イオンとしては特に限定されないが、好ましくは周期律表（長周期型）の第2周期～第4周期に含まれる金属のイオンであり、より好ましくは二価もしくは三価の金属イオンであり、さらに好ましくは、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} であり、特に好ましくは、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} である。

【0037】

L^1 は単座又は多座の配位子を表す。配位子としては例えば、ハロゲンイオン（例えば Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等が挙げられる）、パークロレートイオン、アルコキシイオン（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～5であり、例えばメトキシイオン、エトキシイオン、イソプロポキシイオン、アセチルアセトネートイオン等が挙げられる）、アリアルオキシイオン（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは6～12、さらに好ましくは6～8であり、例えばフェノキシイオン、キノリノールイオン、2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾアゾールイオン等が挙げられる）、シリルオキシイオン（好ましくは炭素数3～20、より好ましくは11～20であり、例えばトリフェニルシリルオキシイオン等が挙げられる）、含窒素ヘテロ環（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは2～10、さらに好ましくは3～8であり、フェナンスレン、ビピリジル等が挙げられる）、アシルオキシイオン（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは2～10、さらに好ましくは3～8であり、アセトキシイオン等が挙げられる）、エーテル化合物（好ましくは炭素数2～20、特に好ま

しくは3~10、さらに好ましくは3~8であり、テトラヒドロフラン等が挙げられる)、ヒドロキシイオン等が挙げられる。より好ましくはアルコキシイオン、アリールオキシイオン、シリルオキシイオンであり、特に好ましくは、アリールオキシイオンである。

【0038】

n^1 は1以上の整数を表し、 m^1 は0以上の整数を表す。 n^1 、 m^1 の好ましい範囲は金属イオンにより異なり特に限定されないが、 n^1 は1~4が好ましく、より好ましくは1~3であり、特に好ましくは、2、3である。 m^1 は0~2が好ましく、より好ましくは0、1であり、特に好ましくは0である。 n^1 、 m^1 の数の組み合わせは一般式(I)で表される化合物が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

【0039】

一般式(I)で表される化合物は、一般式(II)で表される化合物が好ましい。一般式(II)中、 Q^2 は式中に示された点線が結合する原子を含んで、ヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。 X^2 は酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^{21})R^{22}-$ 又は $-NR^{23}-$ を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は水素原子又は置換基を表す。 Z^2 は式中に示された点線が結合する原子を含んで、5員環又は6員環の形成に必要な原子群を表す。 M^2 は金属イオンを表す。 n^2 は1以上の整数を表す。 L^2 は配位子を表し、 m^2 は0以上の整数を表す。

【0040】

Q^2 はヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。 Q^2 は、5員環又は6員環のヘテロ環の形成に必要な原子群であることが好ましく、5員環又は6員環の含窒素ヘテロ環の形成に必要な原子群であることがより好ましい。 Q^2 で形成されるヘテロ環としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものが好ましく、例えばピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環等が挙げられ、好ましくはピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環であり、より好ましくはピリジン環、ピラジン環であり、さらに好ましくはピリジン環である。 Q^2 は置換基を有していても良く(置換基としては R^{11} 、 R^1

2で表されるアリール基やR¹¹、R¹²が連結して形成されるヘテロ環基に置換する置換基として挙げたものが適用できる。)、また他の環と縮合しても良い。

【0041】

X²、R²¹、R²²、R²³、Z²、M²、L²、n²、m²はそれぞれ一般式(I)中のX¹³、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、Z¹、M¹、L¹、n¹、m¹と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0042】

一般式(II)で表される化合物は、一般式(III)で表される化合物が好ましい。一般式(III)中、Q³は式中に示された点線が結合する原子を含んで、6員の含窒素ヘテロ環の形成に必要な原子群を表す。6員の含窒素ヘテロ環として好ましくは、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環であり、好ましくはピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環であり、より好ましくはピリジン環、ピラジン環であり、さらに好ましくはピリジン環である。X³は酸素原子、硫黄原子、-C(R³¹)R³²-又は-NR³³-を表す。R³¹、R³²、R³³は水素原子又は置換基を表す。R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷は水素原子又は置換基を表す。M³は金属イオンを表す。n³は1以上の整数を表す。L³は配位子を表し、m³は0以上の整数を表す。

【0043】

Q³、X³、R³¹、R³²、R³³、M³、L³、n³、m³はそれぞれ一般式(II)中のQ²、一般式(I)中のX¹³、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、M¹、L¹、n¹、m¹と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0044】

R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷は水素原子又は置換基を表す。これらの置換基は互いに結合して縮合環を形成していても良い。置換基としては一般式(I)中のR¹¹、R¹²で表されるアリール基やR¹¹、R¹²が連結して形成されるヘテロ環基に置換する置換基として挙げたものが適用できる。R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、フルオロ基、ペルフルオロ置換アルキル基、ヘテロ環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、R³⁴~R³⁶が互いに結合して縮合環を形成したものであり、より好ましくは

水素原子、アルキル基、フルオロ基、ペルフルオロ置換アルキル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、フルオロ基であり、特に好ましくは水素原子である。

【0045】

一般式 (III) で表される化合物は、好ましくは一般式 (IV) で表される化合物である。一般式 (IV) 中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は水素原子又は置換基を表す。 M^4 は二価又は三価の金属イオンを表す。 n^4 は 1 ~ 3 の整数を表す。 L^4 は配位子を表し、 m^4 は 0 ~ 2 の整数を表す。

【0046】

R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} は水素原子又は置換基を表す。これらの置換基は互いに結合して縮合環を形成していても良い。置換基としては一般式 (I) 中の R^{11} 、 R^{12} で表されるアリール基や R^{11} 、 R^{12} が連結して形成されるヘテロ環基に置換する置換基として挙げたものが適用できる。 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、フルオロ基、ペルフルオロ置換アルキル基、ヘテロ環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 R^{34} ~ R^{36} が互いに結合して縮合環を形成したものであり、より好ましくは水素原子、アルキル基であり、さらに好ましくは水素原子である。

【0047】

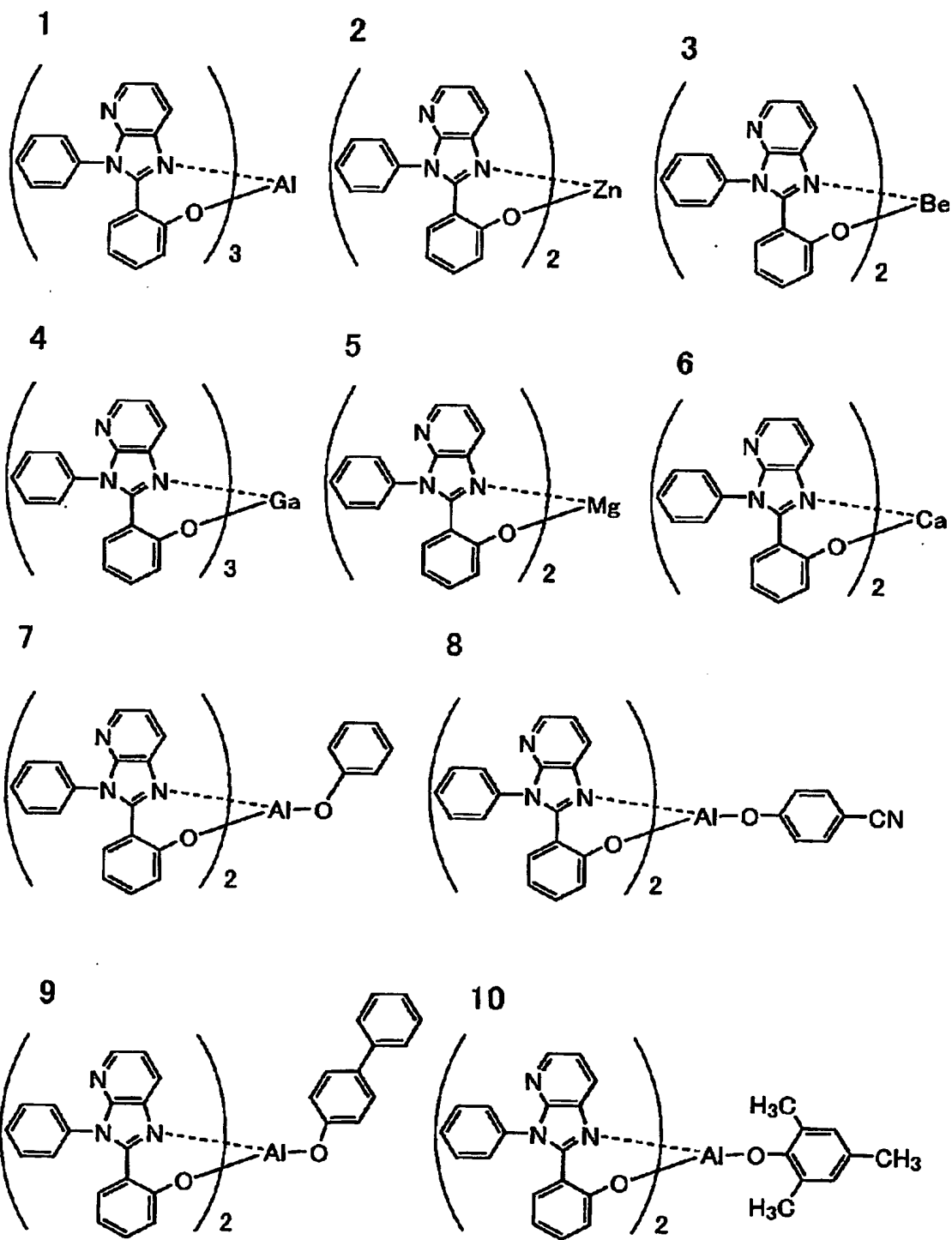
R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{44} 、 M^4 、 L^4 、 n^4 、 m^4 はそれぞれ一般式 (III) 中の R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、一般式 (I) 中の R^{15} 、 M^1 、 L^1 、 n^1 、 m^1 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0048】

一般式 (I) 乃至 (IV) で表される化合物の具体例を以下に列挙するが、本発明はこれらに限定されない。

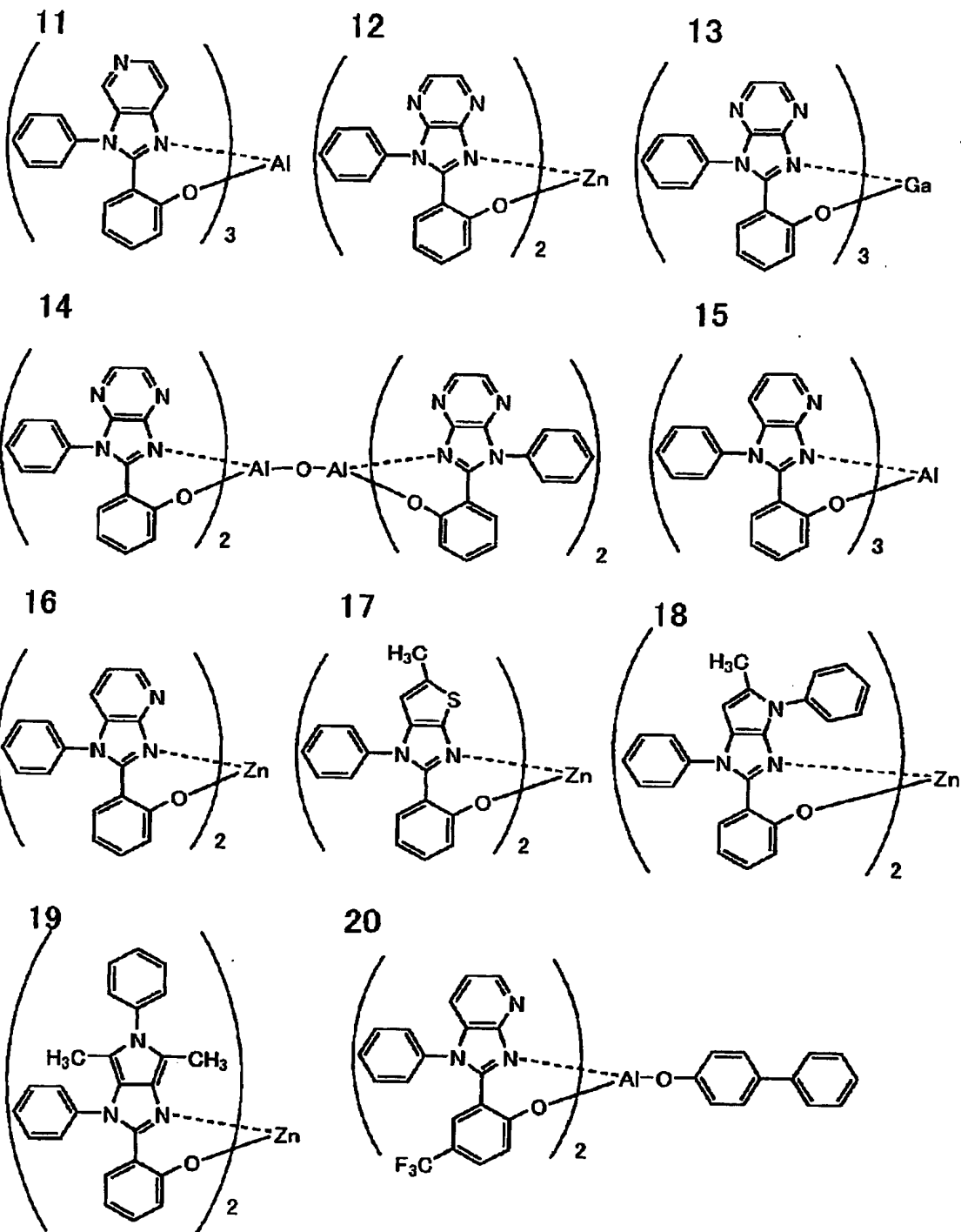
【0049】

【化 11】



【0050】

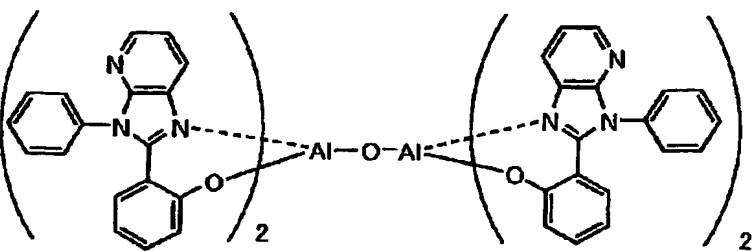
【化12】



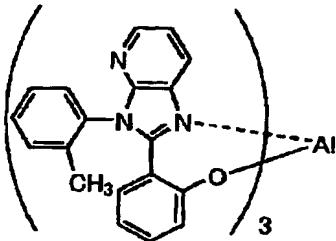
【0051】

【化 13】

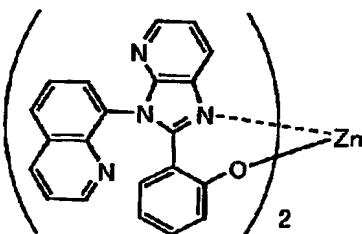
21



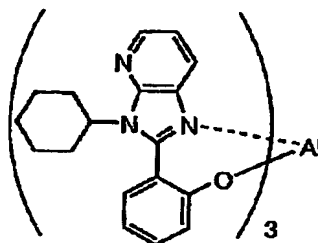
22



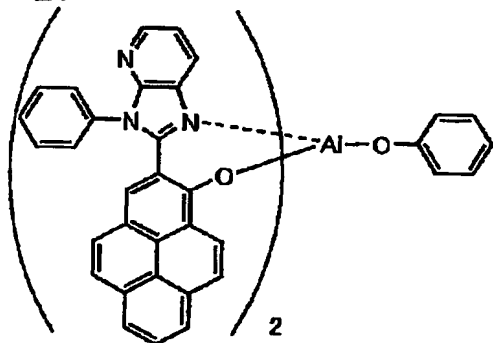
23



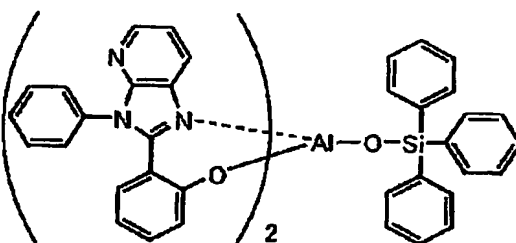
24



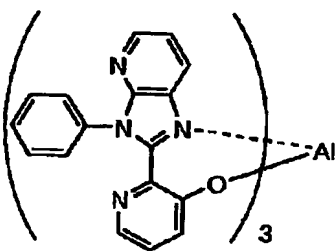
25



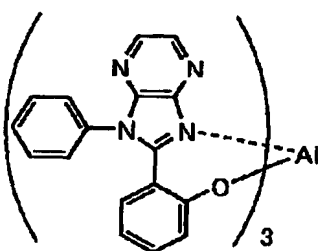
26



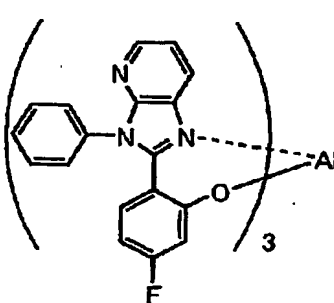
27



28

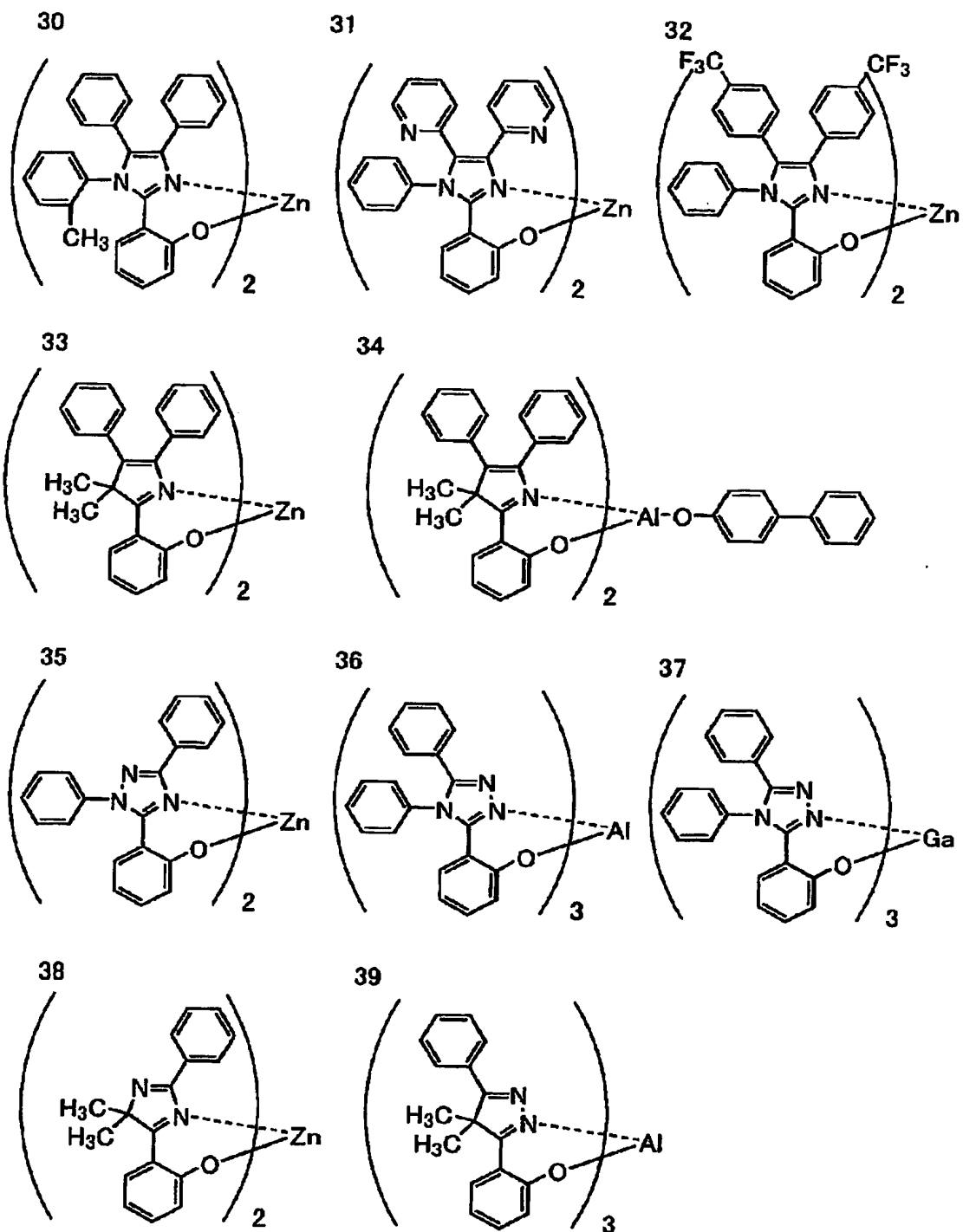


29



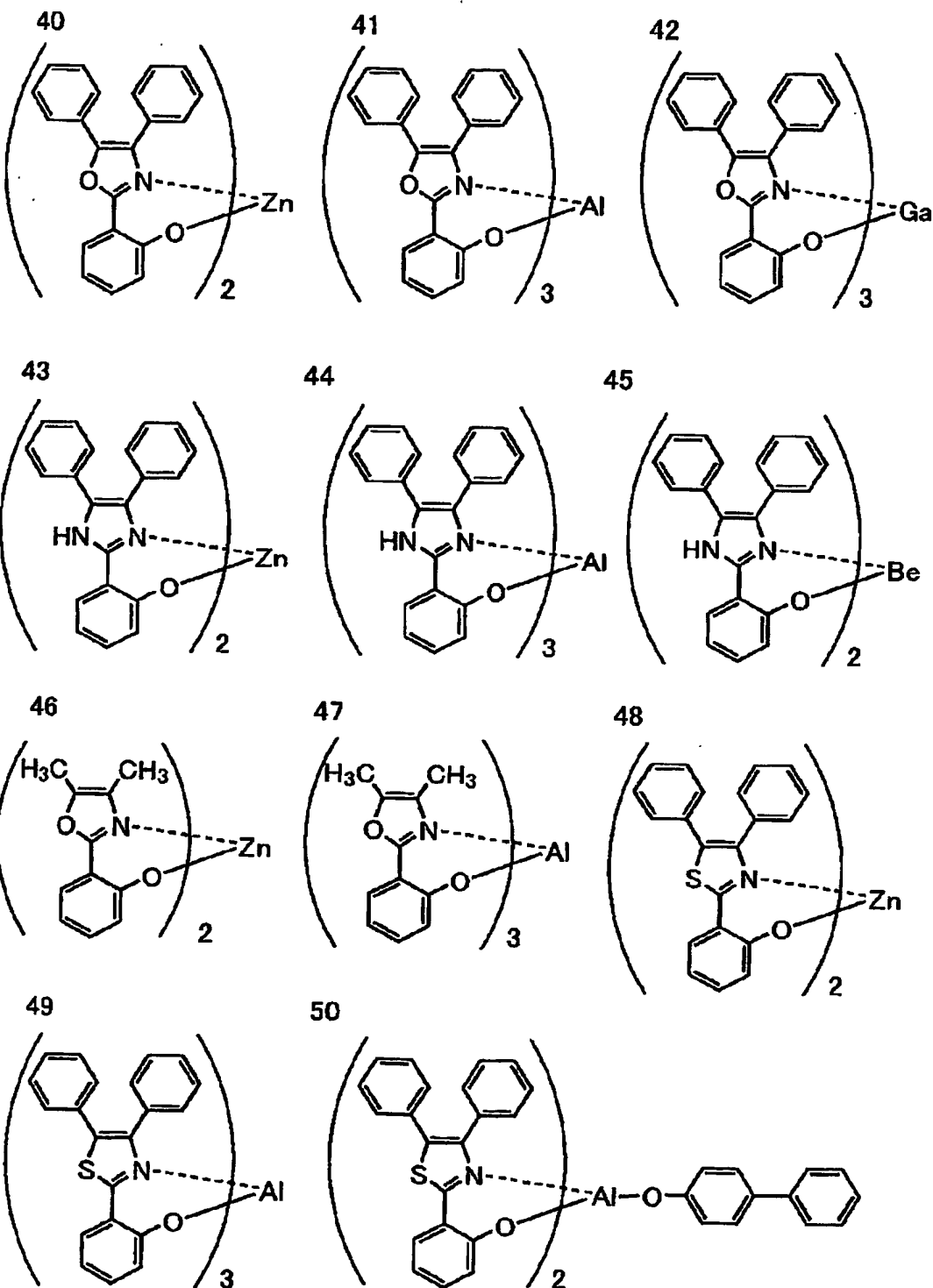
【0052】

【化 1 4】



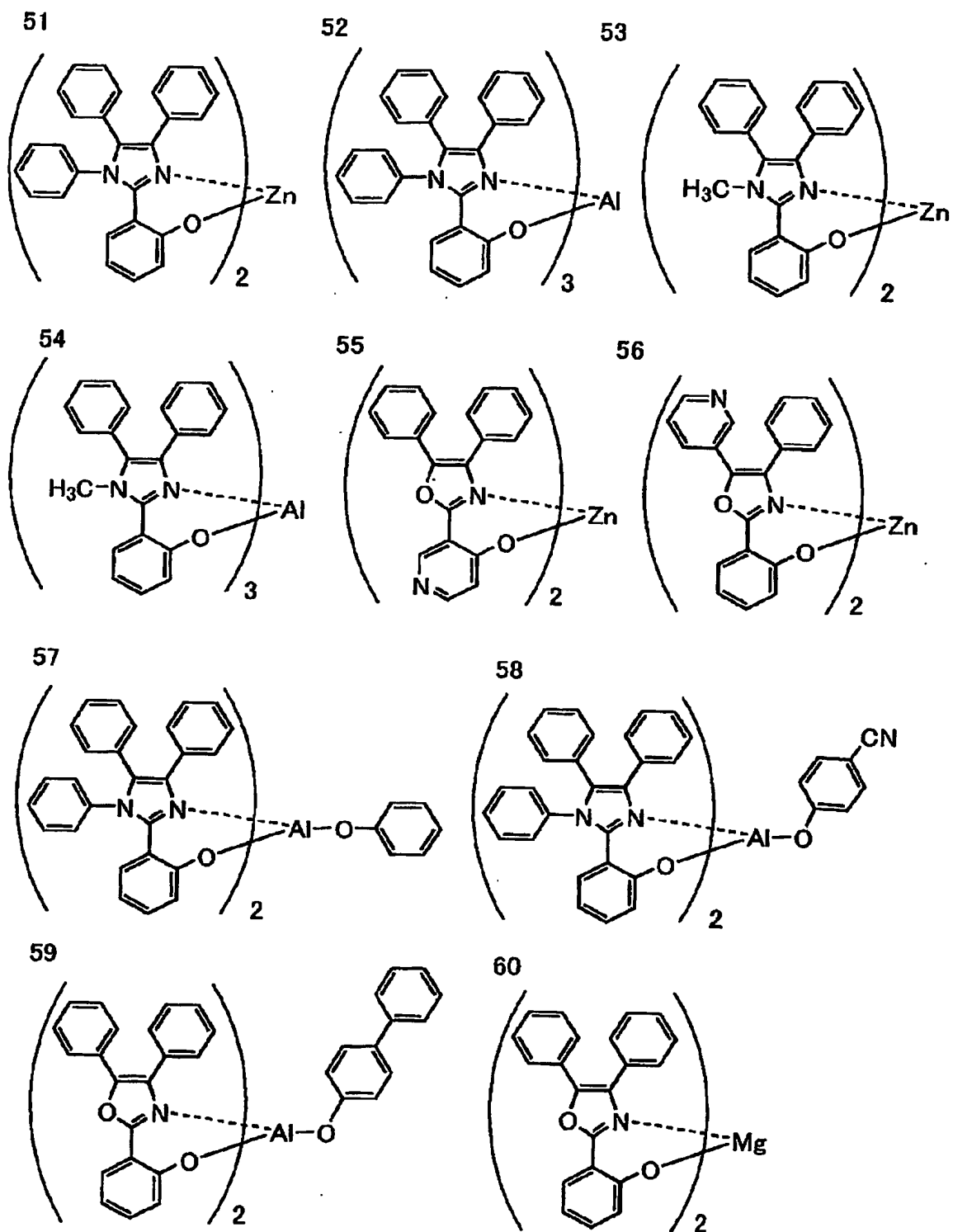
【0053】

【化15】



【0054】

【化 16】



【0055】

本発明の有機EL素子の好ましい第二の形態は、発光層に一般式(V)で表される化合物を含有する形態であり、好ましくはホスト材料として機能することが好ましい。一般式(V)中、 R^{53} は水素原子又は置換基を表す。 X^{51} は窒素原子又は $C-R^{51}$ を表す。 X^{52} は窒素原子又は $C-R^{52}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} は水素原子又は置換基を表す。 Z^5 は式中に示された点線が結合する原子を含んで、5員環又は6員環の形成に必要な原子群を表す。 M^5 は金属イオンを表す。 n^5 は1以上の整数を表す。 L^5 は配位子を表し、 m^5 は0以上の整数を表す。

【0056】

R^{53} は水素原子又は置換基を表す。置換基としては一般式(I)中の R^{11} 、 R^{12} で表されるアリール基や R^{11} 、 R^{12} が連結して形成されるヘテロ環基に置換する置換基として挙げたものが適用できる。 R^{51} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリール基である。

【0057】

X^{51} は窒素原子又は $C-R^{51}$ を表し、 X^{52} は窒素原子又は $C-R^{52}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} は水素原子又は置換基を表す。 R^{51} 、 R^{52} は互いに結合して5員又は6員のヘテロ環基、アリール基、又はヘテロアリール基を形成しても良い。置換基としては、一般式(I)中の R^{11} 、 R^{12} で表されるアリール基や R^{11} 、 R^{12} が連結して形成されるヘテロ環基に置換する置換基として挙げたものが適用できる。 R^{51} 、 R^{52} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、互いに結合して芳香族炭化水素環を形成する基、互いに結合して芳香族ヘテロ環基を形成する基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、互いに結合して芳香族炭化水素環を形成する基、互いに結合して芳香族ヘテロ環基を形成する基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、互いに結合して芳香族ヘテロ環を形成する基である。

【0058】

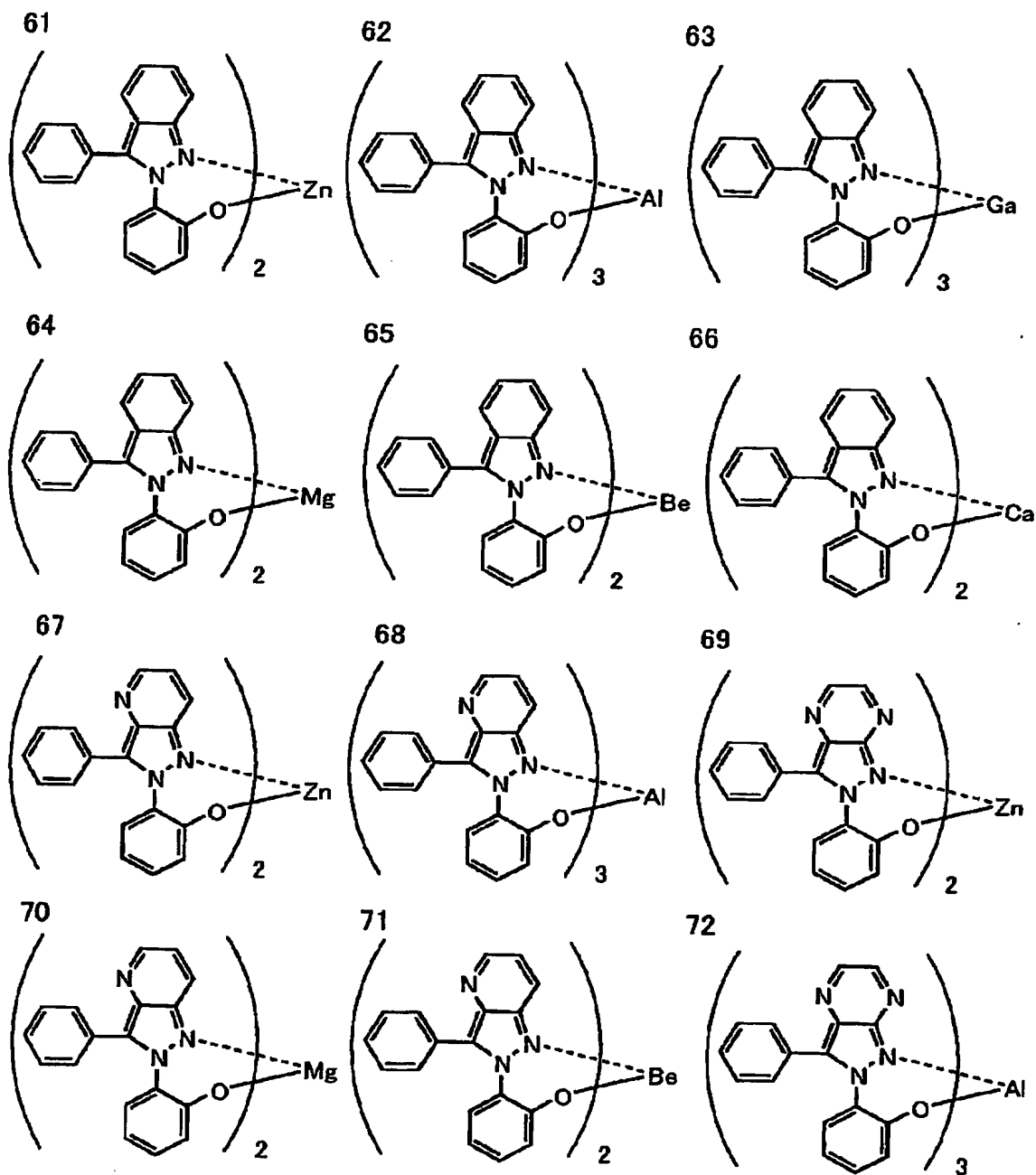
Z^5 、 M^5 、 L^5 、 n^5 、 m^5 はそれぞれ一般式(I)における Z^1 、 M^1 、 L^1 、 n^1 、 m^1 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0059】

一般式 (V) で表される化合物の具体例を以下に列举するが、本発明はこれらに限定されない。

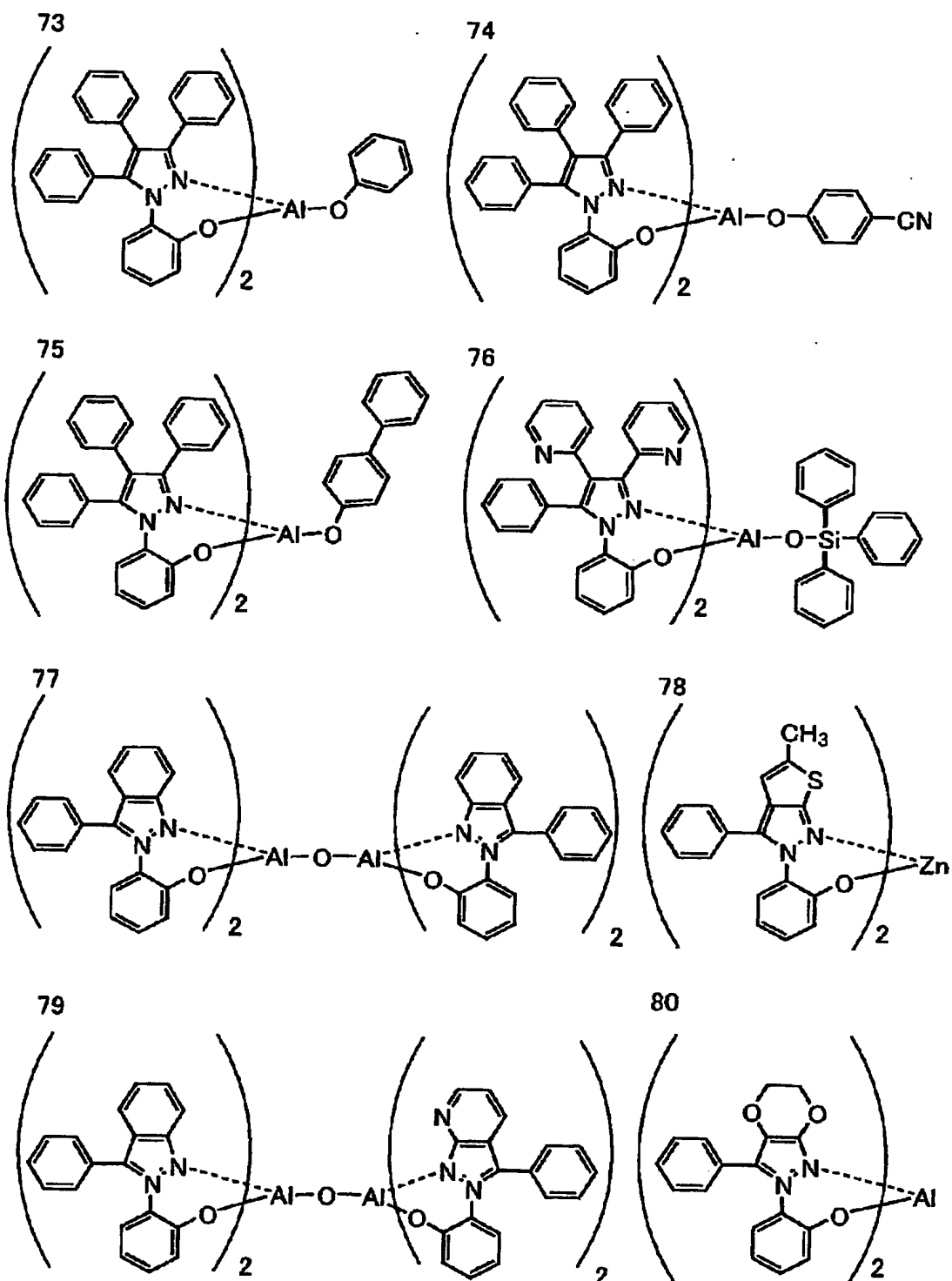
【0060】

【化17】



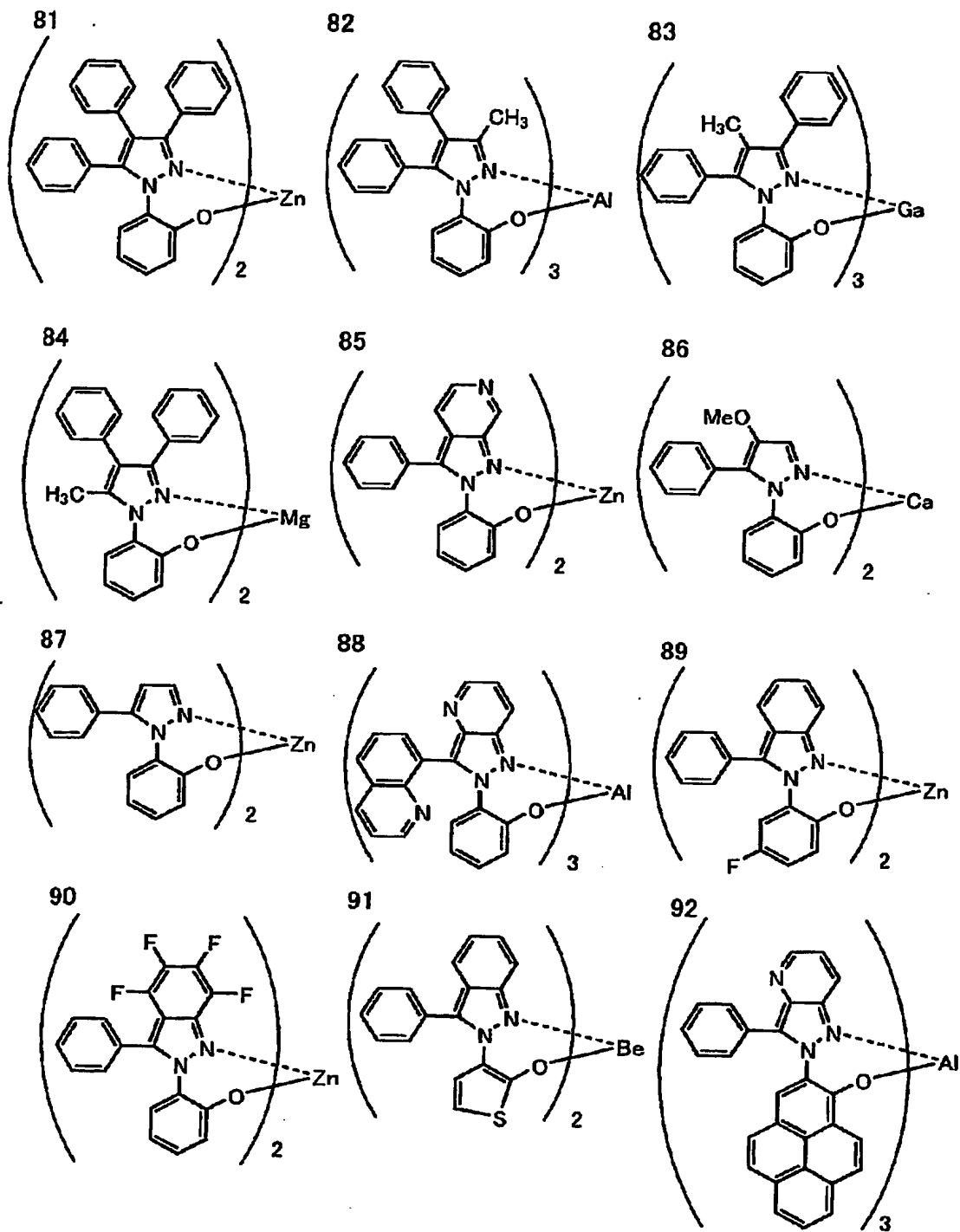
【0061】

【化18】



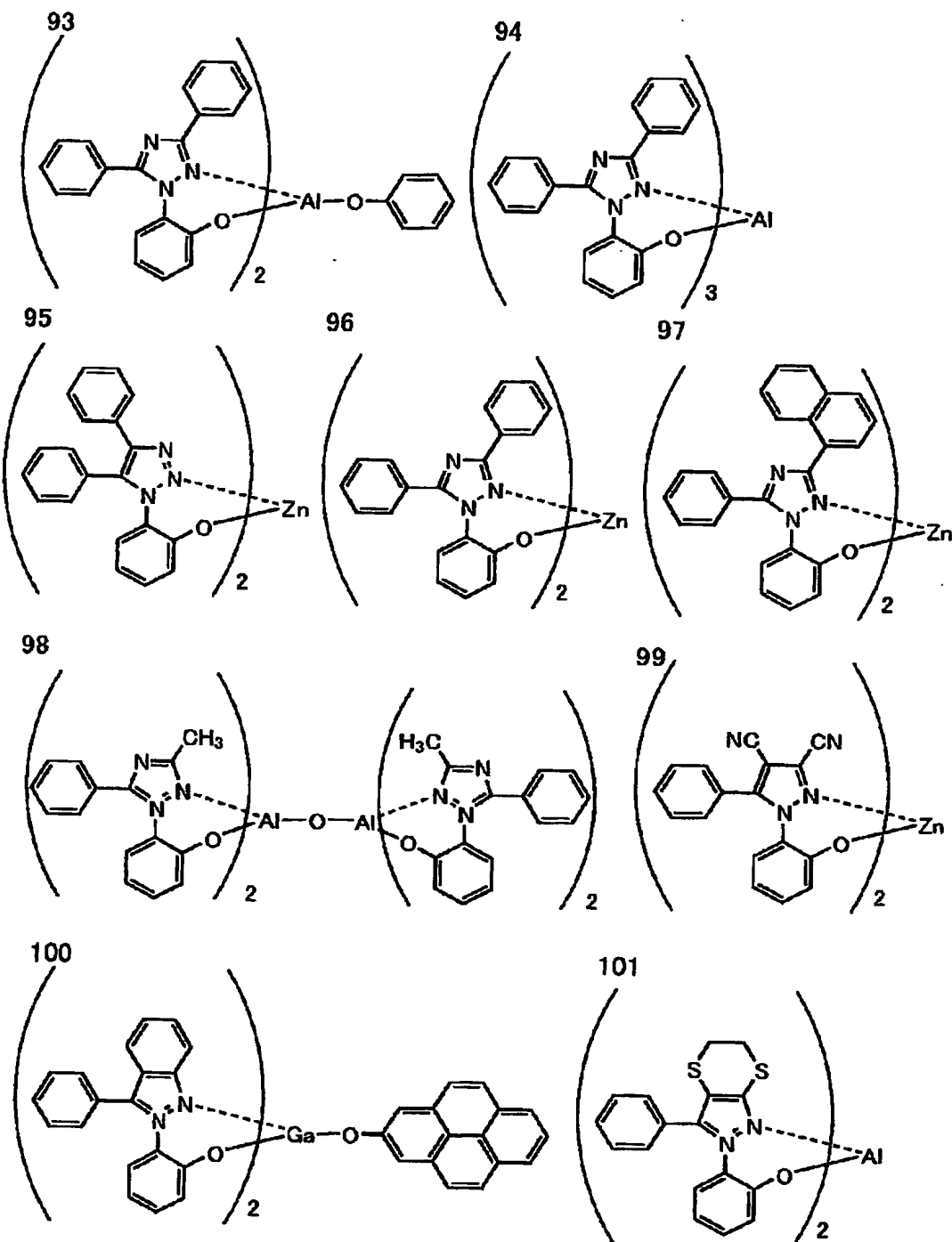
【0062】

【化19】



【0063】

【化20】



【0064】

本発明の有機EL素子は、発光層にりん光発光材料をゲスト材料として用いて、励起三重項状態からの発光を利用する。励起三重項状態からの発光はりん光発

光と同義である。以下、りん光を発する材料を「りん光材料」と称する。本発明の発光素子は少なくとも一種のりん光材料を含有する。本発明に用いられるりん光材料は特に限定されないが、遷移金属錯体が好ましい。遷移金属錯体の中心金属は特に限定されないが、好ましくはイリジウム、白金、レニウム、又はルテニウムであり、より好ましくはイリジウム又は白金であり、特に好ましくはイリジウムである。遷移金属錯体の中でも、オルトメタル化錯体が好ましく、オルトカルボメタル化錯体が好ましい。オルトメタル化錯体 (Orthometalated Complex) とは、山本明夫著「有機金属 基礎と応用」、150頁及び232頁、裳華房社(1982年)やH.Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compound」、71~77頁及び135~146頁、Springer-Verlag社(1987年)等に記載されている化合物群の総称である。

【0065】

本発明の発光素子は、発光層が発光材料としてのりん光材料とホスト材料としての金属錯体材料を含有することを特徴とする。りん光材料は一種単独で用いても二種以上を併用しても良く、ホスト材料もまた一種単独で用いても二種以上を併用しても良い。

【0066】

本発明の有機EL素子において、発光層は、りん光材料と一般式(I)乃至(V)で表される化合物のみから構成される形態が好ましい。発光層での、一般式(I)乃至(V)で表される化合物とりん光材料との含有量比(質量比)は、50:50~99.99:0.01が好ましく、70:30~99.9:0.1がより好ましく、80:20~99:1がさらに好ましい。

【0067】

上記りん光材料は、20℃以上のりん光量子収率が70%以上であるのが好ましく、より好ましくは80%以上であり、さらに好ましくは85%以上である。

【0068】

上記りん光発光材料としては、例えばUS 6303231 B1、US 6097147、WO 00/57676、WO 00/70655、WO 01/08230、WO 01/39234 A2、WO 01/41512 A1、

WO 02/02714 A2、WO 02/15645 A1、特開2001-247859、特願2000-33561、特願2001-189539、特願2001-248165、特願2001-33684、特願2001-239281、特願2001-219909、EP 1211257、特開2002-226495、特開2002-234894、特開2001-247859、特開2001-298470、特開2002-173674、特開2002-203678、特開2002-203679等の特許文献や、Nature、395巻、151頁（1998年）、Applied Physics Letters、75巻、4頁（1999年）、Polymer Preprints、41巻、770頁（2000年）、Journal of American Chemical Society、123巻、4304頁（2001年）、Applied Physics Letters、79巻、2082頁（1999年）等の非特許文献に記載されているものが好適に利用できる。

【0069】

本発明の発光素子のシステム、駆動方法、利用形態等は特に限定されない。

【0070】

本発明の発光素子における有機化合物層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子写真法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、塗布法（スプレーコート法、ディップコート法、含浸法、ロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ロールブラッシュ法、エアナイフコート法、カーテンコート法、スピコート法、フローコート法、バーコート法、マイクログラビアコート法、エアードクターコート、ブレードコート法、スクイズコート法、トランスファーロールコート法、キスコート法、キャストコート法、エクストルージョンコート法、ワイヤーバーコート法、スクリーンコート法等）、インクジェット法、印刷法、転写法等の方法が可能である。中でも素子の特性、製造の容易さ、コスト等を勘案すると、抵抗加熱蒸着法、塗布法、転写法が好ましい。発光素子が2層以上の積層構造を有する場合、上記方法を組み合わせて製造することも可能である。

【0071】

塗布方法の場合、樹脂成分と共に溶解又は分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

【0072】

本発明の発光素子は少なくとも発光層を含むが、この他に有機層として正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層等を有していてもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであっても良い。以下、各層の詳細について説明する。

【0073】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば良く、具体例としてはカルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラズロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機金属錯体、遷移金属錯体、又は上記化合物の誘導体等が挙げられる。

【0074】

正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μ mであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔輸送層は上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であっても良いし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。

【0075】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入され得た正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば良い。その具体例としては、例えばトリアゾール、トリアジン、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、シロール、ナフタレンペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、又は上記化合物の誘導体等が挙げられる。

【0076】

電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であっても良いし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。

【0077】

本発明における発光層は、少なくとも一種のりん光材料と少なくとも一種の金属錯体を含有するが、他に複数の材料を併用していても良い。発光層に用いられる材料としては例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、又は上記化合物の誘導体等が挙げられる。

【0078】

発光層は一層であっても、二層以上の多層であってもよい。発光層が複数の場合、それぞれの層が異なる発光色を発してもよい。発光層が複数の場合でも、それ

それぞれの発光層はりん光材料と金属錯体のみから構成されるのが好ましい。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常 $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲のものが好ましく、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であり、更に好ましくは $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。

【0079】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入る事を抑止する機能を有しているものであれば良い。その具体例としては、 In 、 Sn 、 Pb 、 Au 、 Cu 、 Ag 、 Al 、 Ti 、 Ni 等の金属、 MgO 、 SiO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 GeO 、 NiO 、 CaO 、 BaO 、 Fe_2O_3 、 Y_2O_3 、 TiO_2 等の金属酸化物、 MgF_2 、 LiF 、 AlF_3 、 CaF_2 等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法を適用できる。

【0080】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が 4 eV 以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物、又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポ

リアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、及びこれらとITOとの混合物・積層物等が挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高伝導性、透明性等の観点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～500nmである。

【0081】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板等の上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカ等のバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは機械的強度を保つのに十分な厚みであれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンプレーティング法、化学反応法（ゾルーゲル法等）、スプレー法、ディップ法、熱CVD法、プラズマCVD法、ITO分散物の塗布等の方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げ、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理等が効果的である。

【0082】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層等の陰極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）又はそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）又はそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金、又はそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金、又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金、又はそれらの混合金属、

インジウム、イッテルビウム等の希土類金属が挙げられ、好ましくは仕事関数が 4 eV 以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金、又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金、又はそれらの混合金属等である。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常 10 nm ~ 5 μ m の範囲のものが好ましく、より好ましくは 50 nm ~ 1 μ m であり、更に好ましくは 100 nm ~ 1 μ m である。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等の方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調製した合金を蒸着させても良い。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百 Ω/\square 以下が好ましい。

【0083】

本発明の発光素子の有機層は、ホール輸送層、発光層、電子輸送層の三層構造もしくは、さらにホールブロック層を備えた四層構造であることが好ましい。

【0084】

本発明の有機 EL 素子は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信等に好適に利用できる。

【0085】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0086】

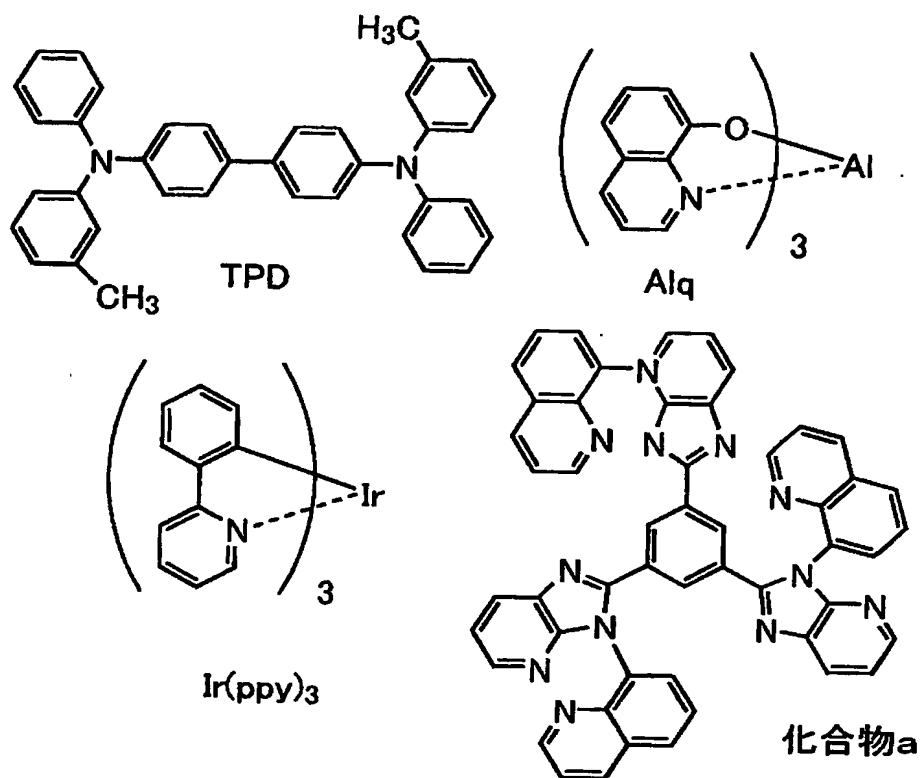
(比較例 1)

洗浄した ITO 基板を蒸着装置に入れ、TPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン) を 50 nm 蒸着し、この上に Alq 及び Ir (ppy)₃ を 17:1 の質量比で 36 nm 蒸着し、さらにこの上に化合物 a を 36 nm 蒸着した。得られた有機薄膜上にパターンニングしたマスク (発光面積が 4 mm × 5 mm となる) を設置し、フッ化リチウムを 3 nm 蒸着した後アルミ

ニウムを 60 nm 蒸着して比較例 1 の有機 EL 素子を作製した。

【0087】

【化 21】



【0088】

得られた有機 EL 素子に、東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 を用いて、直流定電圧を印加し、発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計 BM-8、発光波長と CIE 色度座標を浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザー PM A-11 を用いて測定した。その結果、CIE 色度が $(x, y) = (0.324, 0.557)$ 、発光ピーク波長が 530 nm の緑色発光が得られ、最高輝度は 1300 cd/m²、外部量子効率 は 0.22% であった。

【0089】

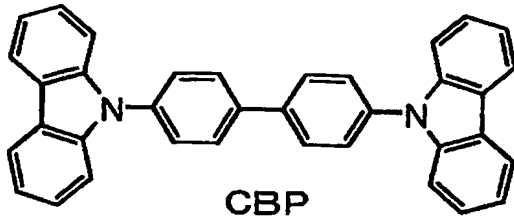
(比較例 2)

Alq に代えて下記化合物 CBP を用いたいこと以外は上記比較例 1 と同様にして、比較例 2 の有機 EL 素子を作製した。比較例 1 と同様にして、比較例 2 の有

機EL素子を評価した結果、CIE色度が $(x, y) = (0.276, 0.630)$ 、発光ピーク波長が516 nmの緑色発光が得られ、最高輝度は27000 cd/m²、外部量子効率は12.7%であった。

【0090】

【化22】



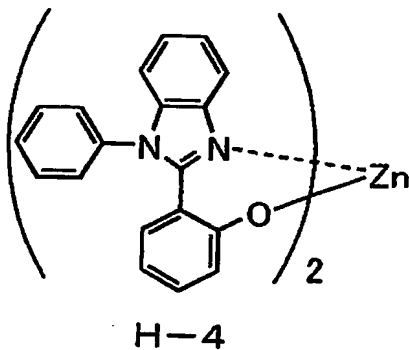
【0091】

(比較例3)

A1qに代えて下記化合物H-4（特開2002-305083号公報の段落番号【0034】に記載の化合物（H-4））を用いたいこと以外は、上記比較例1と同様にして、比較例3の有機EL素子を作製した。比較例1と同様にして、比較例3の有機EL素子を評価した結果、CIE色度が $(x, y) = (0.286, 0.624)$ 、発光ピーク波長が522 nmの緑色発光が得られ、最高輝度は21000 cd/m²、外部量子効率は11.4%であった。

【0092】

【化23】



【0093】

(実施例 1)

A1q に代えて例示化合物 1 を用いたこと以外は上記比較例 1 と同様にして、実施例 1 の有機 EL 素子を作製した。比較例 1 と同様にして、実施例 1 の有機 EL 素子を評価した結果、CIE 色度が $(x, y) = (0.320, 0.615)$ 、発光ピーク波長が 524 nm の緑色発光が得られ、最高輝度は 83000 cd/m²、外部量子効率 は 19.7% であった。

【0094】

(実施例 2)

A1q に代えて例示化合物 2 を用いたこと以外は上記比較例 1 と同様にして、実施例 2 の有機 EL 素子を作製した。比較例 1 と同様にして、実施例 2 の有機 EL 素子を評価した結果、CIE 色度が $(x, y) = (0.300, 0.621)$ 、発光ピーク波長が 517 nm の緑色発光が得られ、最高輝度は 53000 cd/m²、外部量子効率 は 23.1% であった。

【0095】

上記実施例 1、2 及び比較例 1 乃至 3 の結果から、りん光発光性有機 EL 素子において、本発明の金属錯体をホスト材料として用いると、従来の有機 EL 素子より優れた輝度、効率を有する有機 EL 素子が得られることがわかる。

【0096】

(実施例 3)

上記実施例 1、2 及び比較例 2 の有機 EL 素子において、初期輝度を合わせた輝度半減時間を測定したところ、比較例 2 の有機 EL 素子が 8 時間であったのに対し、実施例 1 の有機 EL 素子は 85 時間、実施例 2 の有機 EL 素子は 79 時間、実施例 3 の素子は 111 時間であった。

【0097】

上記実施例 3 の結果から、りん光発光性有機 EL 素子において、本発明の金属錯体材料を用いると、駆動耐久性にも非常に優れた有機 EL 素子が得られることがわかる。

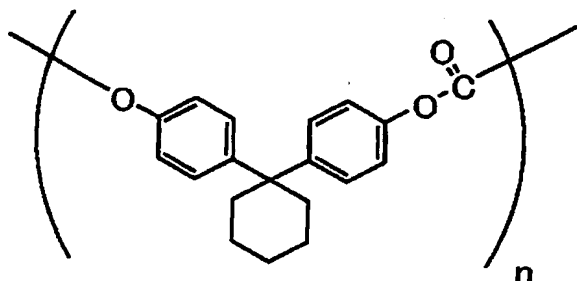
【0098】

(実施例 4)

洗浄したITO基板上に、Baytron P (PEDOT-PSS (ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスリレンスルホン酸ドープ体) 分散液/バイエル社製) をスピコートにより塗布した後、100℃で1時間真空加熱乾燥し、ホール注入層 (膜厚約50 nm) を敷設した。この上に、ポリカーボネート樹脂Zを10 mg、例示化合物1を25 mg、Ir (ppy)₃を3 mgをジクロロエタン3 mLに溶解した溶液をスピコートにより塗布した (毎分2000回転、30秒)。有機層の総膜厚は150 nmであった。比較例1と同様に陰極を蒸着し、実施例4の有機EL素子を作製した。比較例1と同様にして実施例4の有機EL素子を評価した結果、CIE色度が (x, y) = (0.304, 0.630)、発光ピーク波長が516 nmの緑色発光が得られ、最高輝度は23500 cd/m²、外部量子効率 は14.9%であった。

【0099】

【化24】



ポリカーボネート樹脂Z

実施例4の結果より、本発明の金属錯体をホスト材料として用いたりん光発光性有機EL素子は、塗布プロセスにより作製した素子でも、高輝度・高効率の発光素子が得られることがわかった。

【0100】

【発明の効果】

本発明によれば、本発明の特定の構造を有する金属錯体を発光層にホスト材料として用いると、高い発光輝度、高い外部量子効率を示し、かつ耐久性に優れた発光素子を提供できる。また本発明の金属錯体は塗布プロセスに供することがで

きるため、発光層の製造方法が簡便で、蒸着法と比較して製造に要するエネルギーを省くことができ、かつ工数が少なくなるなどの利点を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い発光輝度、発光効率を示し、かつ耐久性にも優れた発光素子を提供する。

【解決手段】 一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、発光層は、りん光発光材料と、特定構造の化合物とを各々少なくとも一種含有する有機電界発光素子。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.